

含锶油田水体系热力学和相平衡研究

I. Sr, Na, K, Li//Cl - H₂O 体系

孙 柏, 宋彭生, 李 武, 郭立江

(中国科学院青海盐湖研究所, 青海 西宁 810008)

摘 要:柴达木盆地西部南翼山地区的油田水, 是富含钾、硼、锂、碘等多种有用成分的液体矿产资源, 水中含有高浓度的锶, 世界罕见。该油田水储量巨大, 自喷, 是我国超大型的特色资源。其卤水组成可用 Li⁺, Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Ca²⁺//Cl⁻ - H₂O 表示。本次工作对这一体系的相平衡和热力学开展研究。对低组分相平衡关系准确测定后, 结合溶液热力学研究结果, 经处理最终建立了体系 25℃ 的 Pitzer 热力学模型, 进而利用该模型, 进行了多个未知的多组分体系溶解度预测。作为首次报道, 介绍针对这一复杂六元体系中所包含的 Li⁺, Na⁺, K⁺, Sr²⁺//Cl⁻ - H₂O 五元体系的研究结果。

关键词:Pitzer 模型; 热力学; 相平衡; 油田水; 氯化锶

中图分类号: O642.42

文献标识码: A

文章编号: 1008-858X(2015)04-0050-09

1 引 言

近年来, 在我国多地发现有油田水和地下卤水中, 不仅有用成分含量高、储量巨大, 而且组成独特。例如, 青海柴达木盆地西部南翼山

的油田水, 其锶浓度极高, 甚为特殊。表 1 给出了南翼山油田水的化学组成^[1], 表中还给出了我国对综合利用卤水的品位要求^[2], 可作对比。该油田水储量巨大, 而且大多能够自喷, 且出水量很大。初步测算, 此油田水钾、硼、锂、碘等均超出可开采指标。

表 1 南翼山油田水有用组分与我国卤水综合用品位对比

Table 1 Comparisons of the useful components in Nanyishan oil-field brine mg/L

项 目	组 分		有用组分				
	NaCl	B ₂ O ₃	K ⁺	Br ⁻	I ⁻	Li ⁺	Sr ²⁺
南翼山油田水组分 (A)	253	3.0	6 400	48.3	33.4	167	563.4
综合利用卤水品位 (B)	100	0.40	1 500	300	20	25	3.0
A/B	2.5	7.5	4.3	0.16	1.7	66.7	188

卤水是天然存在的浓电解质水溶液, 我国青藏高原盐湖卤水富含硼、锂, 从其化学组成的这一特点, 称其为“盐湖卤水体系”^[3], 以区别于经典的“海水体系”和“硝石体系”。南翼山油田水化学组成有其特殊性, 与前三者又有区别, 这是一种罕见的富含锶的氯化物型体系。锶位于化学元素周期表第二主族, 与铍、镁、钙、

钡、镭同属碱土金属族。锶在地壳中的平均含量只有 0.02% ~ 0.04%, 是碱土金属中丰度最小的元素。在天然水体中, 能有很高的锶浓度, 是极为罕见的。锶盐的溶解性与钙盐、钡盐有许多类似之处, 即它们的碳酸盐和硫酸盐在水中溶解度都很小。这就决定了富锶的卤水从盐湖卤水化学分类看, 不可能是碳酸盐型和硫酸

收稿日期: 2015-07-30; 修回日期: 2015-10-20

作者简介: 孙 柏 (1962-), 女, 研究员, 主要从事溶液化学研究工作。Email: Sunb@isl.ac.cn。

盐型,只能是氯化物型。南翼山油田水的化学成分就碱土金属而言缺失 Mg^{2+} ,同时碱金属元素除常见的 Na^+ 、 K^+ 外,还富含 Li^+ ,故其化学组成可以表示为 Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Li^+ // Cl^- - H_2O 体系。目前,针对南翼山油田水这种珍贵液体矿产资源的开发利用,某些加工工艺的前期研究工作已展开^[4-5]。

为深入认识这种卤水的物理化学性质,制定更合理、有效的加工工艺,本文作者首次研究了这种富锶卤水体系的热力学和相平衡。在进行了解溶液热力学和体系相平衡研究之后,使用电解质 Pitzer 理论建立了该体系的热力学模型,进而应用参数化的模型预测更高组分体系的相平衡。

2 含锶溶液热力学和含锶水盐体系相平衡研究

为采用电解质溶液的 Pitzer 理论来描述含锶油田水体系的热力学行为,模型需要许多参数。前人针对含锶水盐体系所进行的热力学和相平衡研究很不充分,必须在实验室进行更多研究、测定,其中包括对许多前人不准确数据的纠正。本文作者采用等压法,进行了 SrCl_2 - LiCl - H_2O 、 SrCl_2 - CaCl_2 - H_2O 等体系混合溶液热力学研究,与本文 Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , Li^+ // Cl^- - H_2O 体系有关的 SrCl_2 - LiCl - H_2O 等压法研究结果^[6]列在表2中。等压研究中测定了

表2 25℃时 $\text{SrCl}_2(\text{A})$ - $\text{LiCl}(\text{B})$ 混合溶液的渗透系数

Table 2 Isopiestic Molalities and Osmotic Coefficients of $\text{SrCl}_2(\text{A})$ - $\text{LiCl}(\text{B})$ aqueous mixtures at 25℃

m_{A}	m_{B}	Φ	m_{A}	m_{B}	Φ	m_{A}	m_{B}	Φ
$m^* = 0.268\ 88$	$\Phi^* = 0.921\ 26$		$m^* = 2.093\ 40$	$\Phi^* = 0.988\ 95$		$m^* = 1.206\ 81$	$\Phi^* = 0.944\ 01$	
0.203 4	0.0	0.811 84	0.793 1	0.0	0.957 61	1.277 9	0.0	1.080 04
0.148 6	0.063 60	0.864 75	0.606 2	0.259 5	0.974 71	0.984 0	0.421 2	1.091 23
0.112 3	0.112 4	0.881 83	0.460 7	0.460 9	0.988 97	0.751 9	0.752 4	1.101 11
0.071 5	0.167 1	0.902 88	0.295 3	0.690 3	1.005 23	0.485 6	1.135 2	1.110 91
0.048 4	0.194 5	0.927 45	0.204 2	0.819 9	1.011 68	0.336 9	1.353 0	1.114 06
0.025 1	0.226 3	0.938 59	0.105 8	0.956 4	1.021 64	0.175 3	1.584 5	1.120 58
			0.0	1.095 1	1.040 30	0.00	1.806 3	1.146 17
$m^* = 0.312\ 5$	$\Phi^* = 0.920\ 5$		$m^* = 2.449\ 1$	$\Phi^* = 1.010\ 0$		$m^* = 1.330\ 3$	$\Phi^* = 0.949\ 5$	
0.225 6	0.0	0.000 0	0.864 4	0.0	0.000 0	1.459 9	0.00	0.000 0
0.00	0.304 4	0.000 0	0.00	1.216 0	0.000 0	0.00	2.134 0	0.000 0
$m^* = 0.536\ 3$	$\Phi^* = 0.921\ 8$		$m^* = 2.905\ 5$	$\Phi^* = 1.039\ 0$		$m^* = 1.499\ 3$	$\Phi^* = 0.957\ 4$	
0.377 0	0.0	0.000 0	0.959 3	0.0	0.000 0	1.684 0	0.0	0.000 0
0.0	0.514 0	0.000 0	0.0	1.354 6	0.000 0	0.0	2.496 2	0.000 0
$m^* = 0.628\ 19$	$\Phi^* = 0.923\ 74$		$m^* = 3.004\ 6$	$\Phi^* = 1.045\ 5$		$m^* = 1.769\ 34$	$\Phi^* = 0.971\ 13$	
0.440 7	0.0	0.877 87	1.109 5	0.0	1.032 48	1.729 1	0.0	0.000 0
0.332 8	0.142 4	0.904 46	0.851 1	0.364 3	1.047 09	0.0	2.570 7	0.000 0
0.251 2	0.251 3	0.923 94	0.650 2	0.650 6	1.056 88	$m^* = 3.126\ 39$	$\Phi^* = 1.053\ 72$	
0.161 0	0.376 4	0.939 16	0.418 3	0.977 8	1.070 39	1.793 8	0.0	1.224 31
0.110 5	0.443 9	0.951 75	0.289 7	1.163 4	1.075 34	1.388 8	0.594 5	1.230 32
0.057 3	0.517 8	0.961 21	0.150 7	1.361 7	1.082 21	1.068 9	1.069 5	1.232 51
$m^* = 1.005\ 4$	$\Phi^* = 0.935\ 8$		$m^* = 2.176\ 9$	$\Phi^* = 0.993\ 8$		0.693 7	1.621 4	1.237 58
0.674 0	0.0	0.000 0	1.321 0	0.0	0.000 0	0.482 7	1.938 6	1.237 24
0.0	0.929 8	0.000 0	0.0	1.915 8	0.000 0	0.252 5	2.281 7	1.238 23
$m^* = 3.249\ 4$	$\Phi^* = 1.062\ 1$		$m^* = 5.083\ 41$	$\Phi^* = 1.197\ 99$		$m^* = 5.052\ 8$	$\Phi^* = 1.195\ 6$	
1.845 9	0.0	0.000 0	2.679 5	0.0	1.515 20	2.661 7	0.0	0.000 0
0.0	2.761 0	0.000 0	2.091 0	0.895 1	1.510 54	0.0	4.124 7	0.000 0
$m^* = 3.560\ 77$	$\Phi^* = 1.083\ 80$		1.619 5	1.620 5	1.503 74	$m^* = 5.509\ 8$	$\Phi^* = 1.231\ 4$	

续表 2:

m_A	m_B	Φ	m_A	m_B	Φ	m_A	m_B	Φ
1.991 9	0.0	1.291 60	1.058 0	2.473 1	1.499 96	2.858 2	0.0	0.000 0
1.547 4	0.662 4	1.293 53	0.740 8	2.975 1	1.490 33	0.0	4.457 2	0.000 0
1.190 9	1.191 6	1.295 95	0.389 5	3.520 1	1.483 74	$m^* = 5.509\ 8\ \Phi^* = 1.231\ 4$		
0.776 5	1.815 1	1.295 10	0.200 1	3.815 2	1.479 78	2.858 2	0.0	0.000 0
0.541 2	2.173 4	1.292 78	$m^* = 5.473\ 41\ \Phi^* = 1.228\ 54$		0.0	4.457 2	0.000 0	
0.283 0	2.557 4	1.294 21	2.848 5	0.0	1.573 79	$m^* = 6.024\ 47\ \Phi^* = 1.271\ 91$		
0.0	2.891 3	1.334 77	2.224 9	0.952 5	1.567 49	3.086 7	0.0	1.654 98
$m^* = 4.191\ 5\ \Phi^* = 1.129\ 7$		1.727 6	1.727 3	1.557 77	2.410 9	1.032 0	1.648 45	
2.285 3	0.0	0.000 0	1.127 7	2.636 1	1.553 79	1.871 4	1.872 5	1.637 43
0.0	3.485 1	0.000 0	0.790 2	3.173 5	1.542 70	1.225 8	2.865 4	1.628 87
$m^* = 4.279\ 4\ \Phi^* = 1.136\ 3$		0.415 9	3.758 0	1.534 60	0.859 6	3.452 2	1.616 03	
2.317 2	0.0	0.213 7	4.074 9	1.529 83	0.453 0	4.093 8	1.605 27	
0.0	3.546 5	0.000 0	$m^* = 5.543\ 82\ \Phi^* = 1.234\ 08$		$m^* = 4.818\ 40\ \Phi^* = 1.274\ 17$			
$m^* = 4.773\ 5\ \Phi^* = 1.173\ 95$		2.877 6	0.0	1.585 01	3.466 0	0.0	1.771 32	
2.545 4	0.0	1.467 71	2.224 9	0.952 5	1.594 81	2.712 1	1.161 0	1.761 12
1.983 2	0.849 0	1.465 53	1.726 2	1.727 3	1.584 92	2.109 4	2.110 7	1.745 86
1.534 8	1.535 7	1.460 15	1.127 7	2.636 1	1.580 87	1.380 7	3.227 4	1.738 07
1.002 6	2.343 6	1.456 50	0.790 2	3.173 5	1.569 58	0.969 5	3.893 3	1.722 15
0.701 4	2.816 7	1.448 52	0.415 9	3.758 2	1.561 25	0.511 3	4.620 1	1.709 50
0.368 8	3.332 3	1.442 29	0.213 7	4.074 9	1.556 50	0.263 1	5.015 3	1.702 29
$m^{**} = 6.569\ 83\ \Phi^* = 1.521\ 15$		0.045 0	4.381 1	1.537 89	0.054 9	5.337 8	1.699 07	
1.311 7	5.267 9	2.071 81	$m^{**} = 8.376\ 29\ \Phi^* = 1.732\ 72$		$m^{**} = 9.600\ 82\ \Phi^* = 1.851\ 84$			
0.691 4	6.247 7	2.057 78	0.869 4	7.856 48	2.376 55	0.507 55	9.676 57	2.554 99
0.356 0	6.786 4	2.047 80	0.446 7	8.517 70	2.369 51	0.507 04	9.667 01	2.557 52
0.074 29	7.227 7	2.042 55	0.093 12	9.059 58	2.366 57	0.105 85	10.298 23	2.550 32
$m^{**} = 11.918\ 8\ \Phi^* = 2.029\ 78$		$m^{**} = 14.245\ 43\ \Phi^* = 2.137\ 45$		0.0	10.463 3	2.548 78		
0.130 05	12.652 68	2.824 53	0.156 76	15.251 5	2.949 2	$m^{**} = 16.753\ 96\ \Phi^* = 2.226\ 88$		
0.0	12.806 76	2.833 57	0.0	15.364 6	2.972 6	0.187 81	18.271 9	3.016 32

* 以 NaCl 为参考溶液; ** 以 H₂SO₄ 为参考溶液; m^* 和 Φ^* 分别为参考溶液 NaCl 的质量摩尔浓度和渗透系数

34 套等压数据,包括二元体系在内共计 48 组。浓度范围覆盖离子强度 1~19(质量摩尔浓度单位),各组分最大浓度 SrCl₂ 3.466 0 mol/kg, LiCl 18.271 9 mol/kg。

本文作者还研究了含 SrCl₂ 的多个三元体系的相平衡,其中有些研究结果已经有论文发表,这里不再列出数据。图 1、图 2 给出了 25℃ Sr²⁺, Na⁺//Cl⁻-H₂O^[7]、Sr²⁺, K⁺//Cl⁻-H₂O^[8] 体系的相图。由于事先针对体系各组分分析方法进行了研究,排除了分析测定时成分之间的相互干扰,又保证了达到溶解平衡所需的时间,体系相平衡测定结果更加可靠。这些相平衡数据与前面混合电解质等压测定结果一起,可以用于获得 Pitzer 模型可信的混合参

数。

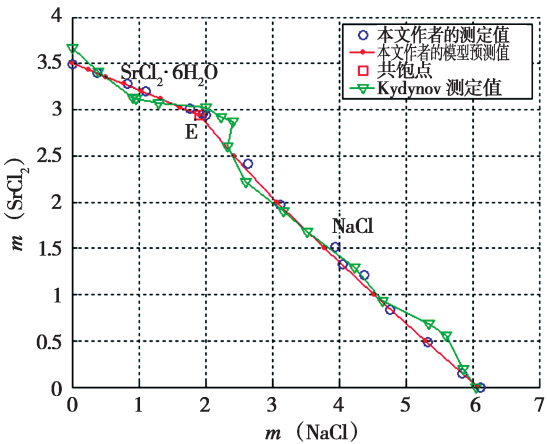


图 1 25℃ Sr²⁺, Na⁺//Cl⁻-H₂O 体系数据对比
Fig. 1 Phase diagram of Sr²⁺, Na⁺//Cl⁻-H₂O system at 25℃

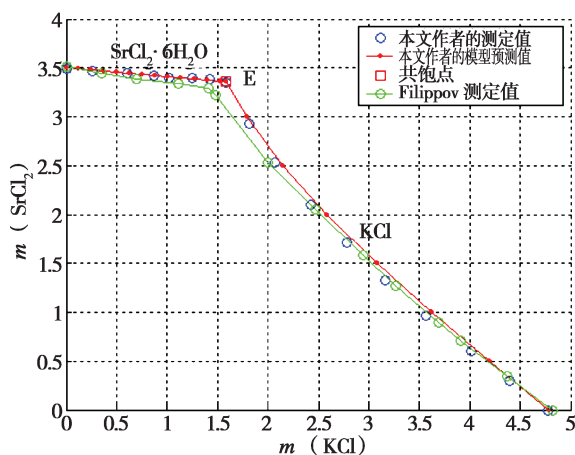

 图2 25 °C Sr²⁺, K⁺//Cl⁻ - H₂O 体系数据对比

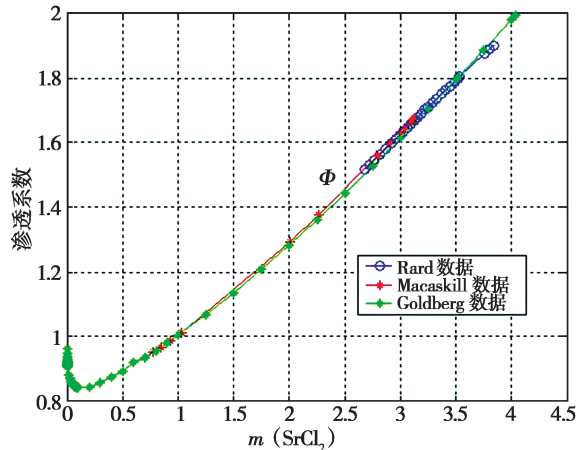
 Fig. 2 Phase diagram of Sr²⁺, K⁺//Cl⁻ - H₂O system at 25 °C

 图3 不同作者 SrCl₂ 溶液 25 °C 渗透系数的比较

 Fig. 3 Comparison of osmotic coefficient of SrCl₂ solution at 25 °C from different authors

3 Sr²⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺//Cl⁻ - H₂O 体系热力学模型的参数化

同离子体系 Sr²⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺//Cl⁻ -

H₂O 阴离子只有一种 Cl⁻。将 Pitzer 模型应用于本体系,需组分电解质的 Pitzer 参数及下列混合参数,包括 $\theta_{(\text{Sr,Na})}$ 、 $\theta_{(\text{Sr,K})}$ 、 $\theta_{(\text{Sr,Li})}$ 及三元混合参数 $\psi_{(\text{Sr,Na,Cl})}$ 、 $\psi_{(\text{Sr,K,Cl})}$ 、 $\psi_{(\text{Sr,Li,Cl})}$ 。其它二元及三元参数,在以往研究的 Li⁺, Na⁺, K⁺, Mg²⁺//Cl⁻ - SO₄²⁻ - H₂O 盐湖卤水体系中都已获得了^[9-11]。

SrCl₂ 溶液的 Pitzer 参数可来自溶液的热力学研究,有多位研究者通过等压测定给出过 SrCl₂ 溶液的渗透系数。经过研究比较,发现他们彼此的浓度范围虽不一致,但结果都很吻合(图3)。本文作者选用美国标准局 Goldberg^[12] 的推荐数据进行处理,获得了 SrCl₂ 的 Pitzer 参数。针对体系 Sr²⁺, Na⁺, K⁺, Li⁺//Cl⁻ - H₂O 模型化所使用的单独电解质的 Pitzer 参数在表3中给出。

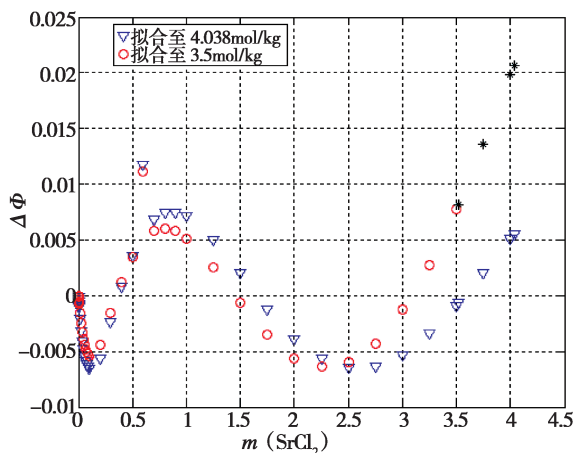

 图4 本文作者获得的 SrCl₂ 的 Pitzer 参数返算偏差分布

 Fig. 4 The back-calculation deviation distribution of SrCl₂ Pitzer parameters

 表3 Li⁺, Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Ca²⁺//Cl⁻ - H₂O 体系 25 °C 时的单独电解质 Pitzer 参数

 Table 3 Pitzer parameters for the single electrolytes in the system Li⁺, Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Ca²⁺//Cl⁻ - H₂O at 25 °C

电解质	$\beta^{(0)}$	$\beta^{(1)}$	$C^{(\Phi)}$	最大浓度 m	溶解度	出处
LiCl	0.208 2	-0.072 64	-0.004 141	19.219	19.958	[3,10]
NaCl	0.076 5	0.266 4	0.001 27	6.0	6.153 4	[3,10]
KCl	0.048 35	0.212 2	-0.000 84	4.8	4.811 2	[3,10]
SrCl ₂	0.276 9	1.613 9	0.000 495	4.083	3.502 3	[12]

拟合处理至不同浓度的渗透系数,获得的 Pitzer 参数返回计算渗透系数的偏差情况,见图 4。

Pitzer 二元及三元混合参数是通过 $\text{SrCl}_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{SrCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系溶液热力学数据和测得的体系相平衡数据综合处理获得的,包括可靠的 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶解平衡常数,25 °C $\text{SrCl}_2 - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系溶液的渗透系数已列在表 2 中。Rard 等^[13]以等压法测定过 $\text{SrCl}_2 - \text{NaCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 的渗透系数。全部数据 130 组, SrCl_2 的最大浓度 $> 3.1 \text{ mol/kg}$, NaCl 最大浓度 $> 5.5 \text{ mol/kg}$ 。Downes^[14]测定了 $\text{SrCl}_2 - \text{KCl} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 的渗透系数, SrCl_2 的最大浓度 $> 2.1 \text{ mol/kg}$,

KCl 最大浓度 $> 4.5 \text{ mol/kg}$,全部数据 122 组。将上述 3 个三元体系溶液的等压数据与测定获得的可靠的溶解度数据一起处理,获得了 Li^+ , Na^+ , K^+ , $\text{Sr}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系的全部二元及三元混合参数,列在表 4 中。在采用体系自由能最小的方法计算体系溶解度时,必须知道体系中各物种的 Gibbs 标准生成自由能 μ_i^0 。在上述参数化过程中还获得了 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的标准生成自由能,其值为 $\mu_i^0/RT = -895.8176$,系无量纲值。在已知其它各化学物种 Sr^{2+} 、 Cl^- 、 H_2O 的 μ_i^0/RT 分别为 -220.178 、 -52.955 、 -95.6635 之后, $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的溶解平衡常数很容易求出 $K_{sp} = 70.2036$ 。

表 4 25 °C 时体系中各种 Pitzer 混合参数

Table 4 Pitzer mixing parameters at 25 °C used for the solubility prediction

C	C_1	θ_{CC1}	$\psi_{cc'Cl}$	参数来源
Na	K	-0.012	-0.0018	[3,10]
Na	Ca	0.07	-0.007	[3,10]
K	Ca	0.32	-0.025	[3,10]
Li	K	-0.05075	-0.0059087	[3,10]
Li	Na	0.02016	-0.007416	[3,10]
Sr	Na	0.12872	-0.020387	本文
Sr	K	0.08043	-0.03558	本文
Sr	Li	-0.1149	0.01819	本文

4 Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , $\text{Li}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系相平衡的理论预测

根据上述 Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , $\text{Li}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系 Pitzer 热力学模型获得的各种参数,进行了油田卤水体系中多个次级体系溶解度的理论预测,在此介绍 Sr^{2+} , Na^+ , $\text{K}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系和 Sr^{2+} , Na^+ , K^+ , $\text{Li}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系 25 °C 溶解度计算结果。

预测的 Sr^{2+} , $\text{Na}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 、 Sr^{2+} , $\text{K}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系溶解度图已在前面图 1、图 2 中给出。可以看出,预测值与实验测定的数据非常吻合。在上述模型参数化处理中,曾使用过本文作者的溶解度数据,现在返回去计算这两个体系溶解度,似意义不大,实则不然。首先,它表明

这些三元体系的相平衡关系,完全符合热力学基本原理的约束条件。进而表明,对该体系采用 Pitzer 电解质理论的热力学模型是正确的选择,同时在模型参数化过程中获得的各电解质 Pitzer 参数和相关混合参数是合理的。

对于三元体系 Li^+ , $\text{Sr}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 的相平衡,Блидин^[15]在 1952 和 Кыдынов^[16]于 1965 分别进行过研究,都指出 LiCl 对 SrCl_2 有较强的盐析作用,在 LiCl 浓度较高时,会使得 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 脱水转变成为 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$,但二人的数据相差甚大。在目前还缺乏较准确的 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 标准生成自由能的情况下,本文作者只进行了 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 作为平衡固相的溶解度计算,由此观察 LiCl 对 SrCl_2 的盐析情况。三元体系 Li^+ , $\text{Sr}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 中 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 至 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的准确转变点,还应当通过详细

的实验研究来确定。计算获得的该体系的相图,如图5所示。

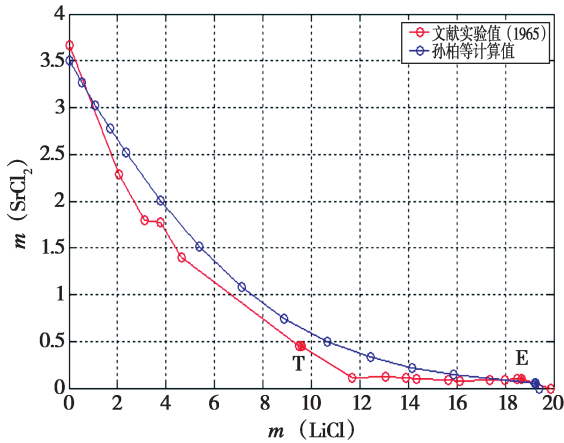


图5 计算的 $\text{Li}^+, \text{Sr}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 相图 (未包含 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

Fig. 5 Calculated phase diagram of $\text{Li}^+, \text{Sr}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C (without $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

而 NaCl、KCl 在溶液中对 H₂O 分子的“争夺”能力不像 LiCl 那样强,所以它们不能使 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 发生脱水作用,在相应的 $\text{Sr}^{2+}, \text{Na}^+ / \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Sr}^{2+}, \text{K}^+ / \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 三元体系溶解度图中没有平衡固相 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 出现。因而在四元体系 $\text{Sr}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+ / \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 中,也没有 $\text{SrCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的结晶区^[17]。对 $\text{Sr}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+ / \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系的相平衡关系进行了理论预测,结果列在表5中,并绘制成相图6。

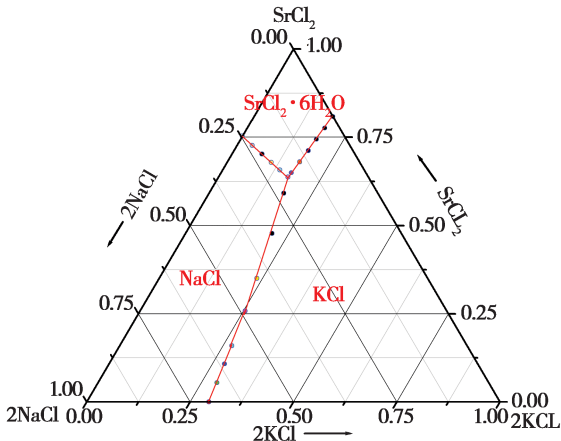


图6 计算的 $\text{Sr}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系 25 °C 相图

Fig. 6 Calculated phase diagram of $\text{NaCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C

计算获得的 $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Sr}^{2+} // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系 25 °C 溶解度计算结果,与 Filippov^[17] 实验值吻合得很好。在表5中还给出了每一平衡液相的水活度的计算值。

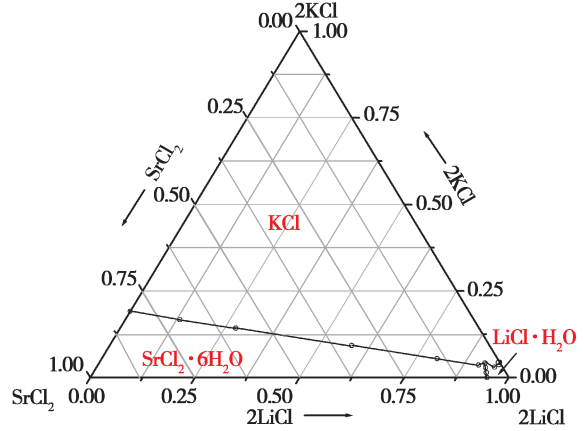


图7 计算的 $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 相图

Fig. 7 Calculated phase diagram of $\text{LiCl} - \text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C

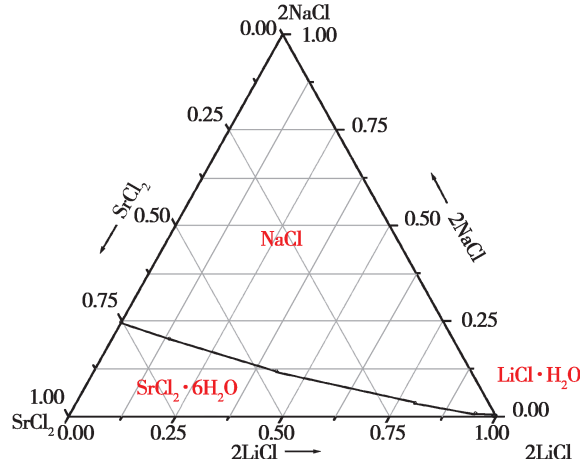


图8 计算的 $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25 °C 相图

Fig. 8 Calculated phase diagram of $\text{LiCl} - \text{NaCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C

在完成 $\text{Sr}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 四元体系 25 °C 溶解度计算之后,进而欲对五元体系 $\text{Sr}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 的相平衡进行理论预测。该五元体系包含有 4 个同离子四元体系,即 $\text{Sr}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}^{2+}, \text{Li}^+, \text{Na}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Sr}^{2+}, \text{Li}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ // \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 。上述 4 个同离子四元体系中,第一个就是本文中首次进行理论预测的四元体系,而最后一个不含 Sr^{2+} 离子的四

元体系 $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+//\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, 在以往“盐湖卤水体系”中^[10]已经研究过。剩余的两个都是在设定平衡固相为 $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 时的一种尝

试, 可为今后的实验研究中配制平衡料液、判断平衡固相点提供一定的参考(图 7、图 8)。

表 5 计算的 $\text{Sr}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ 体系 25℃ 溶解度

Table 5 Calculated solubilities for the $\text{Sr}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C

序 号	溶液组成和水活度				固 相
	m_{NaCl}	m_{KCl}	m_{SrCl_2}	a_w	
1	5.073 3	2.130 7	0.000 0	0.723 5	NaCl + KCl
2	4.808 7	2.105 2	0.200 0	0.720 8	NaCl + KCl
3	4.547 0	2.077 0	0.400 0	0.717 9	NaCl + KCl
4	4.288 6	2.046 1	0.600 0	0.714 8	NaCl + KCl
5	3.783 9	1.975 7	1.000 0	0.707 5	NaCl + KCl
6	3.298 3	1.894 0	1.400 0	0.698 7	NaCl + KCl
7	2.615 6	1.751 8	2.000 0	0.681 8	NaCl + KCl
8	2.002 5	1.592 1	2.600 0	0.659 2	NaCl + KCl
9	1.753 2	1.517 1	2.870 8	0.646 7	NaCl + KCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
10	0.000 0	1.587 0	3.357 2	0.680 1	KCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
11	0.304 4	1.580 8	3.271 2	0.674 3	KCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
12	0.617 7	1.571 8	3.183 2	0.668 3	KCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
13	0.940 3	1.559 7	3.093 4	0.662 2	KCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
14	1.272 4	1.544 3	3.001 8	0.655 9	KCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
15	1.614 2	1.525 6	2.908 5	0.649 4	KCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
16	1.753 2	1.517 1	2.870 8	0.646 7	NaCl + KCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
17	1.918 6	0.000 0	2.938 1	0.673 0	NaCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
18	1.890 0	0.300 9	2.918 5	0.667 7	NaCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
19	1.859 0	0.603 4	2.901 9	0.662 4	NaCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
20	1.825 8	0.907 1	2.888 4	0.657 1	NaCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
21	1.790 5	1.211 4	2.878 0	0.651 9	NaCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
22	1.753 4	1.516 0	2.870 9	0.646 7	NaCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
23	1.753 2	1.517 1	2.870 8	0.646 7	NaCl + KCl + $\text{SrCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

$m; \text{mol} \cdot \text{kg}^{-1}$

计算得到的 $\text{SrCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 五元体系的溶解度列在表 6 中。从 NaCl

顶点的投影图绘制在图 9 中, 此五元体系还没有研究报道。

表 6 计算的五元体系 $\text{SrCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ 25 °C 溶解度

Table 6 Calculated solubility for the $\text{SrCl}_2 - \text{NaCl} - \text{KCl} - \text{LiCl} - \text{H}_2\text{O}$ system at 25 °C

序 号	溶液组成和水活度					指 数			固 相
	m_{LiCl}	m_{NaCl}	m_{KCl}	m_{SrCl_2}	a_w	2LiCl	2KCl	SrCl_2	
1	0.000 0	1.753 2	1.517 1	2.870 8	0.646 7	0.000	20.900	79.100	H + Syl + SrC
2	1.053 3	1.475 9	1.339 9	2.530 7	0.627 5	14.130	17.974	67.897	Ditto
3	2.216 7	1.199 4	1.171 5	2.179 4	0.602 9	28.614	15.122	56.264	Ditto
4	4.874 7	0.700 3	0.867 2	1.475 5	0.531 6	56.076	9.976	33.948	Ditto

续表 6:

序号	溶液组成和水活度					指数			固相
	m_{LiCl}	m_{NaCl}	m_{KCl}	m_{SrCl_2}	a_w	2LiCl	2KCl	SrCl ₂	
5	7.889 8	0.350 0	0.630 7	0.862 2	0.429 8	77.011	6.157	16.833	Ditto
6	11.044 3	0.165 6	0.492 8	0.442 8	0.315 9	88.904	3.967	7.129	Ditto
7	14.169 2	0.086 5	0.464 1	0.210 7	0.217 0	94.118	3.083	2.799	Ditto
8	17.226 9	0.056 1	0.572 3	0.091 6	0.145 5	95.799	3.182	1.019	Ditto
9	19.763 4	0.049 7	0.903 4	0.038 1	0.106 4	95.277	4.355	0.368	H + Syl + SrC + LC
10	19.895 4	0.0595 4	0.929 5	0.000 0	0.106 5	95.540	4.460	0.000	H + Syl + LC
11	19.755 8	0.000 0	0.889 9	0.038 9	0.106 6	95.330	4.294	0.375	Syl + SrC + LC
12	19.263 3	0.042 45	0.000 0	0.052 14	?	99.460	0.000	0.540	H + SrC + LC

m : mol·kg⁻¹; H = NaCl; Syl = KCl; LC = LiCl·H₂O; SrC = SrCl₂·6H₂O

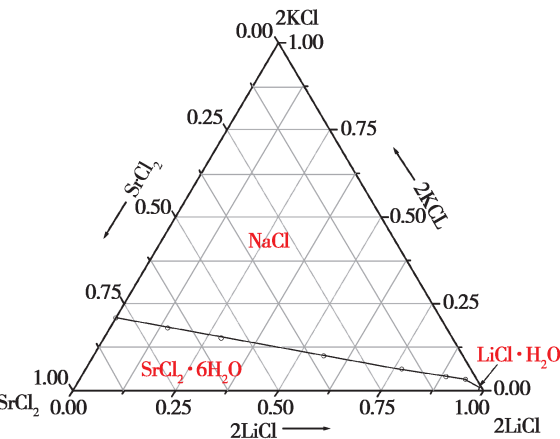


图9 计算的 LiCl-NaCl-KCl-SrCl₂-H₂O 体系 25 °C 相图

Fig. 9 Calculated phase diagram of LiCl-NaCl-KCl-SrCl₂-H₂O system at 25 °C (projection diagram from point NaCl)

与 NaCl、KCl 相比较, SrCl₂ 的盐析作用更大一些, 所以在 SrCl₂-NaCl-H₂O、SrCl₂-KCl-H₂O 三元体系相图中, 在共饱点时, NaCl、KCl 的溶解度都降低很多(见图 1、图 2); 而当上述 3 种盐共存时, SrCl₂ 对 NaCl、KCl 二者的盐析作用较为均匀, 在图 6 的四元体系相图中, NaCl + KCl 共饱线几乎相当于从二者三元体系共饱点引向 SrCl₂ 角顶的一条直线; LiCl 无疑具有更强的盐析作用, 在 LiCl-NaCl-H₂O、LiCl-KCl-H₂O 三元体系中, LiCl 的引入使得 NaCl 或 KCl 的溶解度急剧降低。这两个三元系的共饱点 NaCl 或 KCl 的溶解度微乎其微。当 LiCl 和 SrCl₂ 与 NaCl 或 KCl 形成四元体系时, 由图 7 和图 8 可以明显看出, LiCl 对 SrCl₂

及 NaCl 或 KCl 的溶解度影响, 使得相图的几何构图模式几乎完全一样。特别要指出的是, Li, Sr, Na, K//Cl-H₂O 五元体系相图, 当从 NaCl 角顶向底面 Li, Sr, K//Cl-H₂O 投影时, 投影图几乎与四元体系 Li, Sr, K//Cl-H₂O 的干基图完全一样(图 7 与图 9), 即 NaCl 引入到 Li, Sr, K//Cl-H₂O 四元体系时, 对 LiCl 和 SrCl₂ 的盐析作用极微弱, 原来相图的几何构图关系几乎无变化。

5 结 语

青海柴达木盆地南翼山地区的油田水富含锶、锂, 对含锶、锂油田水六组分体系 Li⁺, Na⁺, K⁺, Sr²⁺, Ca²⁺//Cl⁻-H₂O 的热力学和相平衡进行研究发现, 体系相关系很复杂, 离子强度到达 $I \approx 21$ 。本文作为首次报道, 仅涉及 Li⁺, Na⁺, K⁺, Sr²⁺//Cl⁻-H₂O 体系。目前, 对含 Li⁺, Sr²⁺ 多组分复杂体系的相平衡研究尚不充分, 这一复杂六组分体系中的很多三组分、四组分体系都极缺乏。这里的研究工作是通过分析测试研究、含锶盐体系相平衡研究、含锶盐和锂盐混合电解质溶液热力学性质测定 3 个方面实现的。在改进、开发准确的分析测定方法之后, 一方面从低组分体系起积极开展实验研究, 另一方面也在现有条件下, 利用 Pitzer 离子相互作用模型, 对测得的新数据和文献中已有的上千个数据进行处理, 获得了模型所需的参数。推进这一复杂体系热力学模型的建立, 进而开展所涉及体系的相平衡理论预测研究, 即便一

时难以做到整个六元体系的相平衡预测,也会对它所包含的低组分体系研究有很强的引导作用。其它针对水合盐脱水转化、高低温时混合溶液热力学性质、固溶体形成的热力学处理等方面的研究工作正在积极进行中。

参考文献:

- [1] 李武,董亚萍,宋彭生,等,盐湖卤水资源开发利用[M]. 北京:化学工业出版社,2012:224-294.
- [2] 《矿产资源工业要求手册》编委会. 矿产资源工业要求手册[M]. 北京:地质出版社,2011:23.
- [3] 宋彭生,姚燕,李军. 盐湖卤水体系热力学和相平衡研究进展[J]. 化学进展, 2000, 12(3): 256-267.
- [4] 崔香梅,董亚萍,吴志坚,等. 浓缩油田水中“镂空”形貌复盐的析出及其鉴定[J]. 无机化学学报,2008,24(1): 73-77.
- [5] 付建龙,于升松,李世金,等. 柴达木盆地西部第三系油田卤水资源可利用性分析[J]. 盐湖研究,2005,13(3): 17-21.
- [6] Guo L, Sun B, Zeng D, *et al.* Isopiestic measurement and solubility evaluation of the ternary system $\text{LiCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ at 298.15 K [J]. J. Chem. Eng. Data, 2012, 57(3): 817-827.
- [7] 丁秀萍,孙柏,时历杰,等. 氯化钠-氯化铯-水三元体系 25 °C 相平衡研究[J]. 无机盐工业,2010, 42(6): 9-11.
- [8] 时历杰,孙柏,丁秀萍,等. 三元体系 $\text{KCl} - \text{SrCl}_2 - \text{H}_2\text{O}$ 25 °C 相平衡研究[J]. 无机化学学报,2010, 26(2): 333-338.
- [9] Song P, Yao Y. Thermodynamics and phase diagram of the salt lake brine system at 25 °C, I. $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ system [J]. Calphad, 2001, 25: 329-341.
- [10] Song P S, Yao Y. Thermodynamics and phase diagram of the salt lake brine system at 298.15 K V. Model for the system $\text{Li}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ and its applications [J]. Calphad, 2003, 27: 343-352.
- [11] 宋彭生,姚燕,孙柏,等, $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Mg}^{2+}/\text{Cl}^-$, $\text{SO}_4^{2-} - \text{H}_2\text{O}$ 体系 Pitzer 热力学模型[J]. 中国科学: 化学, 2010, 40(9): 1286-1296.
- [12] Goldberg R N, Nuttall R L. Evaluated activity and osmotic coefficients for aqueous solutions; The alkaline earth metal halides [J]. J. Phys. Chem. Ref. Data, 1978, 7(1): 263-308.
- [13] Rard J A, Miller D G. Isopiestic determination of the osmotic and activity coefficients of aqueous mixtures of NaCl and SrCl_2 at 25 °C [J]. J. Chem. Eng. Data, 1982, 27: 342-346.
- [14] Downes C J. Osmotic and activity coefficients for mixtures of potassium chloride and Strontium Chloride in water at 298.15 K [J]. J. Chem. Thermodyn, 1974, 6: 317-323.
- [15] Блидин В П. Гетерогенные равновесия в водных тройных системах хлорида лития с хлоридами бария, стронция и кальция [J]. ДАН СССР, 1952, 84(6): 947-949.
- [16] Кыдынов М К, Ломтева С А, Дружинин И Г. Исследования в области химии и технологии минеральных солей и окислов [J]. Изд АН СССР, 1965: 149.
- [17] Filippov V K, Fedorov Y A, Charykov N A. Thermodynamics of phase equilibria in the potassium, strontium, sodium, chloride, water ($\text{K}^+, \text{Sr}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}^+, \text{Sr}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ and $\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Sr}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$) systems at 25 °C [J]. Zh. Obsh. Khim., 1990, 60(3): 492-497.

(下转第 65 页)

封面图片: 青海湖

青海湖地处青藏高原东北部,是我国最大的内陆微咸水湖和国家级湿地自然保护区,介于北纬 $36^{\circ}32' \sim 37^{\circ}15'$ 和东经 $99^{\circ}36' \sim 100^{\circ}47'$ 之间,1981 年实测青海湖面积 $4\,340\text{ km}^2$,最大水深 27 m,平均水深 17.9 m,矿化度 13.84 g/L。青海湖流域的生态特征和环境变化历来倍受关注,流域内的巨大水体、高山和草地是阻挡西部荒漠东侵的重要生态屏障,对周边地区自然生态的稳定发挥着巨大的调解作用。青海湖区斑头雁、棕头鸥、鸬鹚等各种鸟类总数达 1.6×10^5 只以上,湖中富产青海湖裸鲤(俗称湟鱼),湖岸夏季油菜花盛开,风光旖旎、和谐壮阔,是青藏地区著名的旅游景区。

(中国科学院青海盐湖研究所 杨 波)

Synthesis and Characterization of Lithium bis (Trifluoromethane Sulfonylimide)

GONG Yan^{1,2}, LI Fa-qiang^{1,3}, JIA Guo-feng^{1,3}, PENG Zheng-jun^{1,3}, BAI Bin^{3,4}, FAN Wei^{3,4}

(1. Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing, 100049, China;

3. Qinghai Low-Temperature Lithium Ion Battery Technology Engineering Research Center;

4. Qinghai Green Grass Energy & Technology Co. Ltd., Xining, 810001, China)

Abstract: Lithium bis(trifluoromethane sulfonylimide) was synthesized by amination reaction, salification reaction, acid-base neutralization reaction and metathesis reaction from trifluoromethanesulfonyl chloride. This work optimized the conditions of lithium bis(trifluoromethane sulfonylimide) synthesis by studying the influence of temperature, solvent, reaction time and flow rate of ammonia. The optimum synthesis conditions of trifluoromethanesulfonamide were using acetonitrile as solvent and ammonia flow rate of 0.8 mL/min at $-10 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 1h. The optimum synthesis conditions of triethylamine bis(trifluoromethyl sulfonylimide) were at $-10 \sim -5\text{ }^{\circ}\text{C}$ for 3h. All products were characterized by FT-IR, ^{13}C -NMR and ICP. The total yield of lithium bis(trifluoromethane sulfonylimide) is 72.65%.

Key words: Lithium bis(trifluoromethane sulfonylimide); Lithium ion battery; Trifluoromethanesulfonyl chloride; Metathesis reaction

(上接第58页)

Thermodynamics and Phase Equilibria of the Oil Field Brine with Sr System at 25 °C I. Sr, Na, K, Li//Cl-H₂O system

SUN Bai, SONG Peng-sheng, LI Wu, GUO Li-jiang

(Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, 810008, China)

Abstract: The Oil-field brines in Nanyishan area, in Qaidam basin, Qinghai are abundant liquid mineral resources with high concentrations of lithium, potassium, boron, iodine etc. Especially, extremely high content of strontium in these brines is unique in the world. Compositions of brines can mostly be presented by $\text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$ system. It is different from the classic sea water system, nitrate system, and ‘salt lake brine’ system. The phase equilibrium and solution thermodynamic properties of the system have been studied in our lab. The obtained new data with others in chemical literature were treated together to get parameters needed for Pitzer thermodynamic model of electrolyte solution. The predicted phase equilibrium of systems containing Sr^{2+} and Li^+ at 25 °C were made by using the model. Solubility data and phase diagrams were presented as an example to illustrate the applicability and reliability of the model.

Key words: Pitzer ion interaction model; Thermodynamics; Phase equilibrium; Oil-field brine; Strontium chloride